THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

PAR

Mir Esmail ROBATI

1re THÈSE :

Préparation et étude de quelques propriétés des complexes cobaltiques en solution aqueuse de carbonate acide de potassium

2e THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

Mécanismes réactionnels en chimie organique

Soutenues le **16 JUIN 1966** devant la Commission d'examen

MM. SOUCHAY *Président*
CHATELET, MAITTE } *Examinateurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

PAR

Mir Esmail ROBATI

1re THÈSE :

Préparation et étude de quelques propriétés des complexes cobaltiques en solution aqueuse de carbonate acide de potassium

2e THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

Mécanismes réactionnels en chimie organique

Soutenues le devant la Commission d'examen

MM. SOUCHAY *Président*

CHATELET, MAITTE } *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546821_0016

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEURS

Le Doyen ..... M. ZAMANSKY

PRENANT	T Anatomie & histologie comparée	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique
PREVOST	T Chimie organique	THELLIER	T Physique du globe
WYART	T Minéralogie & cristallographie	PONCIN	T Mécanique générale
TEISSIER	T Zoologie	DUBREIL	T Arithmétique & théorie des nombres
AUGER	T Physique quantique & relativité	QUELET	T Chimie organique
MONNIER	T Physiologie générale	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
PIVETEAU	T Paléontologie	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
ROCARD	T Physique E.N.S.	CUVILLIER	T Micropaléontologie
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	JUNG	T Géologie
LAFFITTE	T Chimie générale	TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique
N...	T Géométrie supérieure		
COULOMB	T Physique du globe	WIEMANN	T Chimie organique & structurale
Mlle COUSIN	T Biologie animale SPCN	VASSY	T Physique de l'atmosphère
CHRETIEN	T Chimie minérale	DESTOUCHES	T Théorie physique
BOCQUET	T Zoologie	AMIEL	T Chimie générale
KASTLER	T Physique E.N.S.	HOCART	T Minéralogie & cristallographie
EPHRUSSI	T Génétique	J.P.MATHIEU	T Physique optique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	COUTEAUX	T Cytologie
LUCAS R.	T Recherches physiques	CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	FELDMANN	T Biologie végétale marine
MORAND	T Physique enseignement	JOST	T Physiologie comparée
SOLEILLET	T Physique CPEM	FORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématiques

FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral
DRACH	T Zoologie	CHOUARD	T Physiologie végétale
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
GALLIEN	T Embryologie	BRELOT	T Analyse supérieure
EICHHORN	T Botanique	NORMANT	T Synthèse organique
BENARD	T Chimie appliquée	COTTE	T Physique électricité
DUGUE	T Statistique mathématique	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	OLMER	T Energétique générale
KIRRMANN	T Théories chimiques	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
CHADEFAUD	T Botanique	BARCHEWITZ	T Chimie physique
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	BROSSEL	T Physique atomique
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	BUSER	T Physiologie comparée
DEVILLERS	T Anatomie & histologie comparées	CAMUS	T Physiologie végétale
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie
FRANÇON	T Physique SPCN	POSSOMPES	T Zoologie
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	PULLMANN	T Chimie quantique
DODEMENT	T Mathématiques MGP	TEILLAC	T Physique nucléaire & radioactivité
PISOT	T Technique mathématique de la physique	VILLE	T Econométrie
ROCH	T Géologie	WILLEMART	T Chimie CPEM
SCHATZMANN	T Astrophysique	FREYMANN	T Recherches physiques
TERMIER	T Géologie générale	ROLLET	T Chimie minérale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
LENNUIER	T Physique M.G.P.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes
ROUTHIER	T Géologie appliquée	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
Mme TONNELAT	T Physique théorique	LUCAS G.	T Géologie
DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.	ALLARD	T Chimie physique

SOUCHAY	T Chimie générale
AIGRAIN	T Electrotechnique
BRUSSET	T Chimie systématique
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX	T Chimie biologique
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM
PANNETIER	T Chimie générale I
BRUN	T Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)
Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.
BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.
BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique physique
FRANC	T Biologie animale CPEM
SCHNELL	T Botanique tropicale
STOLKOWSKI	T Physiologie générale
ACHER	T Chimie biologique
BAUDOIN	T Biologie animale CPEM
BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
BLAMONT	T Géophysique ionosphère
BOUREAU	T Botanique
CURIE D.	T Physique MGP
DURAND DELGA	T Géologie
HELLER	T Physiologie végétale
TORTRAT	T Calcul des probabilités
CAILLEUX	T Géologie SPCN
MAGNAN	T Physique électricité
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire
BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales
BRICARD	T Météorologie
Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes
MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements
Mlle QUINTIN	T Electrochimie
MONOD	T Chimie du métabolisme
DE POSSEL	T Analyse numérique
CHARLOT	T Chimie analytique
CHATELET	T Chimie CPEM
MATTLER	T Physique SPCN
AUBOIN	T Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire & radioactivité
BOUGIS	T Biologie végétale marine Villefranche s/Mer
RIGAUDY	T Chimie SPCN
CCLLONGUES	T Chimie CPEM
DUBERT	T Biochimie
NOZIERES	T Physique générale
CADIOT	T Chimie organique
IVANOFF	T Océanographie physique
FRANÇOIS	T Zoologie
TALBOT	T Génie chimique
Mme NOUGAREDE	T Botanique
BRUHAT	T Mathématique MPC
FOURNET	T Electricité générale
DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique
FURON	T Géologie SPCN
Mme GANS	T Génétique

GAUDEMAR	T	Chimie propédeutique
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD	T	Mathématiques MPC
MOREL P.	T	Physique MPC
ARSAC	T	Programmation
LEFEBVRE	T	Chimie MPC
BOK	T	Physique propédeutique
CHAPEVILLE	T	Biochimie
BENOIT	T	Physique CPEM
RIO	T	Chimie CPEM
JAUZEIN	T	Géologie ENS
PREVOST G.	T	Biologie végétale CPEM
FAVARD P.	T	Biologie animale CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Evolution des êtres organisés
Mlle FICINI	T	Chimie CPEM
LEQUEUX	T	Astronomie
COHEN TANNOUDJI	T	Physique atomique
AUTHIER	T	Physique MPC
PICINBONO	T	Physique CPEM
BONNEFILLE	T	Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO	T	Biologie végétale

LE SECRETAIRE GENERAL

R. POULLAIN

MANGENOT G.	T Biologie végétale
JACQUINOT P.	T Optique
GUINIER A.	T Electricité & physique des solides
GRIVET P.	T Electronique
BLANC-LAPIERRE A.	T Accélérateur linéaire
L'HERITIER P.	T Génétique des virus
LEMEE G.	T Ecologie végétale
MOYSE A.	T Physiologie végétale
DODE M.	T Chimie thermodynamique
DENY J.	T Mathématiques
RIVIERE A.	T Géologie générale & sédimentologie
MICHEL A.	T Chimie minérale
MAY R.	T Anatomie comparée
DELANGE H.	T Mathématiques
CHAPELLE J.	T Physique expérimentale
LACOMBE P.	T Métallurgie
BENOIT P.	T Physiologie générale
GUINOCHET J.	T Biologie végétale SPCN
NERON A.	T Mathématiques
NOZERAN R.	T Botanique approfondie
CASTAING R.	T Thermodynamique
ELLENBERGER F.	T Géologie structurale
LEDERER E.	T Chimie biologique
RIZET J.	T Génétique
LENDER T.	T Biologie animale SPCN
POITOU G.	T Mathématiques
FREON P.	T Chimie organique
TONNELAT	T Biologie physico-chimique
BRUNN	T Géologie historique
JEAN M.	T Physique nucléaire
BERGERARD J.	T Zoologie
ROGER J.	T Paléontologie
LEFORT M.	T Chimie nucléaire
LAGARRIGUE A.	T Physique des hautes énergies
JULLIEN J.	T Chimie structurale organique
ARNULF A.	T Optique
ROUAULT M.	T Diffraction électronique
MARECHAL A.	T Optique théorique et appliquée
MAZET R.	T Mécanique générale
DAVID Serge	T Chimie agrégation
GUERIN H.	T Chimie des gaz et des combustibles
LESIEUR L.	T Mathématiques MPC et algèbre
KOURGANOFF	T Astronomie
ARNOULT P.	T Physique électronique
KAHANE J.P.	T Mathématiques
BROCHARD J.	T Physique propédeutique
Mme ROIZEN	T Physique C.P.E.M.
BERTEIN F.	T Electronique
MALGRANGE B.	T Mathématiques
CORABOEUF E.	T Physiologie animale
FRIEDEL J.	T Physique des solides
CHEVAUGEON J.	T Cryptogamie

MEYER P.	T	Physique théorique & atomique
LEHMANN P.	T	Accélérateur linéaire
CHABRAL R.	T	Physique propédeutique
DELCROIX J.M.	T	Physique des plasmas
CERF J.	T	Mathématiques
D'ESPAGNAT B.	T	Physique théorique
SCHAEFFER P.	T	Microbiologie
DE GENNES P.	T	Physique des solides
Mme MARTY N.	T	Physique propédeutique
GOURDIN M.	T	Physique théorique
PEREZ-Y-JORBA	T	Physique propédeutique
GORENFLOT E.	T	Biologie végétale SPCN
RIOU M.	T	Physique nucléaire
BROUSSE R.	T	Géologie S.P.C.N.
LIORET C.	T	Physiologie végétale
CLAUSER H.	T	Chimie biologique
JANCOVICI B.	T	Physique atomique
LURCAT J.	T	Physique propédeutique
LE BERRE J.	T	Entomologie
LAVOREL J.	T	Biophysique
PERIO P.	T	Physique propédeutique
FETIZON M.	T	Stéréochimie
CHEMLA M.	T	Chimie des isotopes
MAZIERES C.	T	Chimie SPCN
VILKAS M.	T	Chimie C.P.E.M.
BLANDIN A.	T	Physique des solides
BRUN G.	T	Génétique
MERCOUROFF	T	Physique agrégation
ANDRE J.	T	Microscopie électronique
CHEVALLIER F.	T	Physiologie animale
Mlle MARCOU	T	Biologie cellulaire C.P.E.M.
BOURDU R.	T	Physiologie végétale
BERKALOFF A.	T	Biologie animale C.P.E.M.
Mlle LEFORT M.	T	Biologie cellulaire C.P.E.M.
Mme LAMBERT	T	Physique C.P.E.M.
BIZOT J.C.	T	Physique M.P.C.
GUIRAUD J.P.	T	Mécanique
LABOUESSE B.	T	Chimie S.P.C.N.

Cette étude a été effectuée dans le Laboratoire de CHIMIE XII, de la Faculté des Sciences de Paris.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma gratitude à Monsieur le Professeur CHATELET, Directeur de ce Laboratoire pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder et l'intérêt qu'il a porté à mes efforts.

Je remercie également Madame GUIGNARD, Assistante du Service, ainsi que tous mes camarades de Laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

PREMIERE PARTIE

INTRODUCTION ET HISTORIQUE

Le cobalt est bien connu pour la facilité avec laquelle il entre dans des combinaisons complexes, ions ou molécules. Dans la plupart des cas, la base de la préparation de ces complexes est l'oxydation par l'air d'une solution ammoniacale d'un sel de cobalt. Il a été montré que, dans ces conditions, l'absorption d'oxygène par la solution, fait passer le cobalt de la valence 2 à la valence 4. Après oxydation complète, la solution abandonnée à elle-même, évolue en quelques heures, le cobalt revenant à un degré d'oxydation intermédiaire (3) en même temps que se forment les ions complexes dans lesquels le cobalt III est hexacoordonné. Il est particulièrement facile de préparer ainsi le chlorure de cobalt III pentamine $\left[CoCL\ (NH_3)^5\right]Cl_2$. Si, dans la préparation de corps, on remplace l'action oxydante de l'oxygène de l'air par celle de l'eau oxygénée en excès, le passage du cobalt par la quadrivalence devient extrêmement fugitif et on obtient, en quelques minutes la coloration rouge caractéristique de la présence en solution des ions cobalt III pentammine (aquo ou chloro). Il est vraisemblable qu'on assiste, dans ces conditions, à la réaction classique de destruction concomitante de deux formes peroxydées.

Dans d'autres cas, quel que soit le procédé d'oxydation employé, il semble que le passage par la quadrivalence ou n'existe pas, ou soit également si fugitif qu'on ne soit pas en mesure de l'observer.

En particulier, dès 1862, FIELD-DURRANT montra que l'addition d'un oxydant tel que l'hypochlorite de sodium NaOCl à une solution diluée de nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2$, dans le carbonate acide de sodium $NaHCO_3$ donnait immédiatement une coloration d'un vert intense. Cette observation resta dans l'oubli pendant près de quarante ans. Vers 1920, BARBIERI obtint une coloration analogue en dissolvant le sel de Potassium de cobalt III hexacyanure $Co^{III}(CN)_6 K_3$ ce qui montra qu'il était probable que la coloration verte était due à l'apparition dans la solution d'ions cobalt (III) carbonate.

Il fut ensuite démontré qu'un assez grand nombre d'oxydants, agissant sur une solution diluée d'un sel de cobalt dans un bicarbonate alcalin, étaient capables de produire une coloration identique (par exemple Br_2, H_2O_2).

Quel que soit l'oxydant employé, les solutions obtenues sont relativement stables à froid. A chaud, elles laissent déposer, dans des temps variables, des oxydes de cobalt à degré d'oxydation élevé, mais constitués surtout de Co_2O_3.

Naturellement la question se posa d'essayer de connaître le degré d'oxydation du cobalt dans ces solutions. Un certain nombre d'auteurs admirent d'abord l'existence d'un sel alcalin

du peroxyde CoO_2, jouant le rôle d'un oxyde acide et écrivirent la formule du corps obtenu en présence de $NaHCO_3$

$$\underline{CoO_3Na_2}$$

C'est à André JOB que l'on doit d'avoir montré pour la première fois que, dans ces solutions, le cobalt devait être considéré comme entièrement trivalent. En effet, après destruction de l'excès d'agent oxydant employé (ce qui n'allait, en général, pas sans une élimination d'une partie du métal sous forme d'oxydes insolubles), la solution surnageante additionnée d'iodure de potassium et acidifiée, donnait lieu à la réaction équivalente à :

$$2\ Co^{+++} + 2\ I^- \longrightarrow I^2 + 2\ Co^{++}$$

et la libération d'iode correspondait exactement au métal resté en solution.

La formule brute du composé responsable de la coloration verte aurait pu ainsi s'écrire $Co_2\ (CO_3)_3$; et la solution n'aurait été qu'une dissolution pure et simple de carbonate cobaltique dans un carbonate acide alcalin. Ceci était loin d'être satisfaisant, car les carbonates de métaux trivalents sont en général insolubles dans ce réactif.

Par ailleurs, l'étude du transport des ions sous l'action du champ électrique, montra que du cobalt se dirigeait vers l'anode, ce qui impliquait évidemment qu'au moins une partie du cobalt était engagée dans un ion négatif.

C. DUVAL faisant agir à l'obscurité, la glycérine sur les solutions vertes, obtint un précipité vert instable, auquel il attribua la formule $(Co^{III}\ Co_3)\ Co^{III}$, c'est à dire celle d'un sel de cobalt III tricarbonate.

Il en inféra que ce même composé existait dans les solutions vertes. Il faut toutefois remarquer :

1) que rien ne rend évident que le précipité obtenu ait la même constitution que le produit en solution.
2) qu'il est bien connu que les ions simples cobalt trivalent sont peu stables, même à froid et retournent spontanément à la divalence et que, par conséquent, la constitution admise par C. DUVAL est peu vraisemblable en solution.

R.G. DURRANT pense que la totalité du cobalt est bien sous forme trivalente, mais que l'ion complexé, formé en solution, est dinucléaire et de formule :

$$(CO_3)_2Co - O - Co\ \ (CO3)_2^{4-}$$

Il semble que la formule la plus simple possible correspondrait bien à celle proposée par C. DUVAL, soit $Co^{III}\ (CO_3)_3^{3-}$ mais que la totalité du cobalt serait engagée dans l'ion complexe.

Quoi qu'il en soit, il semble que toutes les recherches effectuées jusqu'à ce jour sur ces solutions vertes, ne se soient jamais préoccupées des concentrations en cobalt obtenues et, qu'en particulier, on ne se soit jamais préoccupé de

déterminer une solubilité complexe formée en fonction de la concentration en bicarbonate alcalin. Le sel de sodium étant peu soluble dans l'eau, il paraît évident que pour une étude de ce genre, il y a intérêt à employer le carbonate acide de potassium plutôt que celui de sodium, puisque les solubilités respectives sont :

$HNaCO_3$	69 g au litre à 0°
$HKCO_3$	224 g au litre à 0°

c'est là le but que nous nous sommes initialement proposé.

Nous avons été, au cours d'expériences préliminaires, amené à étudier d'abord les meilleures conditions d'obtention des solutions vertes.

-:-:-:-:-

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I - Expériences préliminaires sur l'obtention des solutions vertes.

A) Les premières expériences ont été réalisées sur le carbonate acide de sodium.

Nous avons employé :

1) une solution de chlorure de cobalt contenant 0,2 atome grammes de cobalt au litre soit 11,79 g de métal.
2) une solution de $NaHCO_3$ à 3/10 de mol gr au litre soit à 25,2 grammes au litre.

Dans tous les essais préliminaires, le volume de solution de chlorure de cobalt employé était de 10 ml correspondant à :

$0,2\ 10^{-2}$ atomes de cobalt

ou 0,1179 g de métal

L'oxydant employé était de l'eau oxygénée à 110 volumes.

Un premier essai a été réalisé dans les conditions suivantes :

a) sol. de Cl_2Co	10 ml
b) H_2O_2 110 vol	10 ml
c) H_2O	25 ml
d) sol. de HCO_3	5 ml

L'addition finale du bicarbonate produit une effervescence. Une partie du cobalt, précipite sous forme d'oxydes. Dans la solution surnageante filtrée, on ne retrouve que 0,0355 g de Co (Dosage à l'état de sulfate anhydre (SO_4Co))soit 30 % du métal mis en oeuvre.

Deux autres essais ont été réalisés avec les mêmes quantités de SOLUTION de Cl_2Co et d'eau oxygénée et le même volume total, mais en faisant varier le volume de solution $NaHCO_3$, soit respectivement 10 ml et 15 ml. Dans les deux cas la totalité du cobalt précipite et on n'obtient pas de solution verte. L'effervescence consécutive à l'addition de $NaHCO_3$ est considérable et la température de la solution finale s'élève de façon sensible. Le résultat obtenu s'avère contraire à nos prévisions : l'augmentation de la concentration de la solution en $NaHCO_3$ est défavorable à l'obtention de solutions vertes.

Nous avons alors répété des expériences du même type.

Dans une série où, toutes choses égales par ailleurs, les quantités de solution de $NaHCO_3$ ajoutées sont respectivement 10 - 12 - 14 - 16 - 18 - 20 mml., nous n'obtenons de cobalt en solution que pour les 4 premières, avec une diminution régulière du cobalt en solution quand la concentration de la solution en $NaHCO_3$ augmente soit :

g $NaHCO_3$ au litre	g Co au litre
5	0,48
6	0,09
7	0,041
9	0,03

Précédemment, pour 2,5 g de $NaHCO_3$ au litre, nous avons obtenu 0,7 g de Co au litre.

Là encore, malgré une certaine incohérence des résultats, le cobalt soluble diminue avec la concentration en $NaHCO_3$.

Nous avons alors pensé que, quelles que puissent être les réactions responsables de l'élévation de température de la solution, lors de l'addition du carbonate acide, l'une d'entre elles, et sans doute la principale, était la décomposition spontanée de l'eau oxygénée en excès en milieu alcalin et que c'était cette élévation de température qui provoquait (en présence d'eau oxygénée) la décomposition du complexe peroxydé.

Nous nous sommes alors décidés à réduire proportionnellement les quantités de cobalt et d'eau oxygnénée en employant, pour le même volume total (50 ml) seulement 0,0117 g de cobalt et 10 cm3 d'eau oxygénée à 11 volumes.

Nous avons donc, dans une nouvelle série d'expériences, dans laquelle nous avons employé :

a) Une solution de Cl_2Co contenant 1,18 g de métal au litre 10 ml dans tous les essais.

b) Une solution de H_2O_2 à 11 volumes (10 ml dans tous les essais).

c) Une solution de $KHCO_3$ à 150 g au litre, dont on emploie x mml par essai $2 \leqslant x < 30$ étant entendu que l'on a ajouté préalablement au mélange, "Cl_2O", (30 - x) ml d'eau.

Les résultats obtenus classent cette fois les essais en trois groupes :

Si $x < 8$ ml on n'obtient pas de solutions vertes et le cobalt est pratiquement entièrement précipité.

Si $8 \leqslant x < 15$, on obtient une solution verte mais il y a précipitation du cobalt, la quantitée précipitée diminuant quand x augmente.

Si $x \geqslant 15$ la solution est verte et il ne se produit aucune précipitation.

REMARQUE. Si nous admettons comme base de travail, que le cobalt passe dans ces essais, de la valence 2 à la valence 3, ceci doit se faire par fixation de 1 atome d'oxygène pour 2 atomes de cobalt.

Or dans la dernière série d'expériences, nous avons systématiquement mis en oeuvre $2\ 10^{-4}$ atomes de cobalt dont l'oxydation à la trivalence nécessitait $22,4\ 10^{-4}$ litres d'oxygène soit $22400\ 10^{-4}$ ou 2,24 ml. Or nous avons employé 10 cm3 de H_2O_2 correspondant à 110 ml d'oxygène actif soit 50 fois la quantité théorique.

Si maintenant, nous plaçant dans des conditions où les expériences de la série précédente n'ont pas donné de précipitation de cobalt sous forme d'oxydes nous pourrons chercher quelle influence peut avoir l'augmentation de la concentration initiale en H_2O_2.

Nous avons réalisé ces essais en employant cette fois de l'eau oxygénée concentrée (110 vol.) dont nous avons fait varier pour 50 ml totaux la quantité de 1 à 6 ml, les quantités de cobalt et de $KHCO_3$ étant toujours à partir des mêmes solutions 10 et 20 ml.

Nous obtenons les résultats suivants :

- Pour un volume de $H_2O_2 \leqslant 3$ ml, on obtient la solution verte sans précipité.
- Si $H_2O_2 > 3$ ml, il apparaît un précipité plus ou moins abondant d'oxyde de cobalt, ce qui montre d'une façon évidente que

l'excès d'eau oxygénée risque certainement de provoquer une décomposition des complexes peroxydés.

Toujours dans les mêmes conditions de concentration en métal et en carbonate acide de potassium, il était intéressant de déterminer également la quantité d'eau oxygénée nécessaire et suffisante pour obtenir le maximum d'intensité de la coloration verte du complexe cobalticarbonate.

Le calcul effectué précédemment montre qu'avec l'eau oxygénée à 11 volumes et la quantité de cobalt employée, le volume stoechiométrique de solution d'eau oxygénée à employer est de :

$$\frac{2,24 \times 10}{110} = 0,216 \text{ ml.}$$

Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons ajouté respectivement des volumes d'eau oxygénée égaux à 0,2 0,5 1 5 et 6 ml, et nous avons mesuré l'absorption dans le rouge, de la solution obtenue.

Les résultats obtenus sont indiqués sur la figure (1) (échelle des densités optiques relative) et montrent qu'il faut environ 5 ml d'eau oxygénée à 11 volumes pour obtenir le maximum de coloration. Soit environ 25 fois la quantité stoechiométrique. Ce résultat n'est pas pour nous surprendre car, en solution alcaline, une partie importante de H_2O_2 est sûrement décomposée en pure perte.

En fait, il est possible de montrer que la décomposition du complexe au cours de sa formation est le résultat, dans les

essais où cela se produit, de deux facteurs concomitants, d'une part l'excès d'eau oxygénée, d'autre part, l'élévation de température, celle-ci ayant d'ailleurs pour raison la décomposition spontanée de l'eau oxygénée en milieu alcalin.

En effet une solution verte préparée avec un excès d'eau oxygénée modéré (25 fois la quantité théorique) est stable dans le temps (3 jours). Elle supporte par ailleurs une élévation de température modérée pendant quelques minutes (de 10 à 15) sans subir de décomposition.

Si on opère en présence d'un gros excès d'eau oxygénée, mais en prenant la précaution de refroidir énergiquement le vase à réaction et d'ajouter le carbonate acide lentement, on obtient également une solution stable dans laquelle l'eau oxygénée se décompose lentement à froid sans produire de décomposition du complexe. Lorsque le dégagement d'oxygène à froid a pratiquement cessé, ce qui indique que la majorité de l'eau oxygénée en excès a été décomposée, la solution reste stable même à l'élévation de température.

Enfin on peut modifier le processus opératoire de la façon suivante : on fait le mélange des solutions de $COCl_2$ et $KHCO_3$ d'abord et on ajoute très lentement sous agitation modérée l'eau oxygénée.

S'il est précipité, dès l'abord, du carbonate plus ou moins basique de cobalt, celui-ci se redissout en s'oxydant et, pourvu que l'addition d'eau oxygénée soit assez lente pour ne provoquer qu'une élévation de température négligeable, la solution verte reste stable même pour un gros excès de H_2O_2 ajouté.

D'ailleurs, dans ces conditions, le rendement d'action oxydante de l'eau oxygénée est bien supérieur à ce qu'il était précédemment. Alors que nous avons vu que, dans le premier mode opératoire employé il était nécessaire pour obtenir le maximum possible de coloration d'employer 25 fois la quantité théorique d'eau oxygénée, dans le nouveau mode opératoire, toutes conditions restant identiques par ailleurs il suffit d'ajouter 0,3 ml d'eau oxygénée (11 volumes) pour obtenir le maximun d'intensité de coloration, c'est à dire que le rendement atteint cette fois est $\frac{100 \times 0,216}{0,300}$ soit 72 %.

Dans tous les cas, la formation de l'ion complexe semble pouvoir être représentée par le schéma :

$$2\ CO^{++} + H_2O_2 + 8\ CO_3H^- \rightarrow 2\ (Co(CO_3)_3)^{3-} + 2\ CO_2 + 2H^+ + 4H_2O$$

Pour conclure cette partie de notre travail, nous dirons que l'obtention des solutions d'ions tricarbonatocobaltiques, peut être réalisée dans les meilleures conditions, en travaillant selon le mode opératoire suivant.

A la prise d'essai on ajoute la solution de bicarbonate en grand excès, puis seulement alors, l'eau oxygénée qui, additionnée goutte à goutte au mélange réactionnel sous faible agitation, peut être employée avec seulement un excès de l'ordre de 50 % par rapport à la quantité théorique.

Dans le deuxième chapitre nous essaierons de préciser l'effet dû à la concentration du carbonate acide employé.

-:-:-:-

CHAPITRE II

Etude de l'influence de la concentration en carbonate acide de potassium sur la concentration en cobalt des solutions vertes obtenues.

=====

Les essais qui sont rapportés dans ce qui suit ont été effectués de la façon suivante :

On prépare pour chaque série d'essais des mélanges de solutions de $CoCl_2\ 6H_2O$ et de bicarbonate de potassium auxquels on ajoute la quantité d'eau oxygénée égale à 1,5 fois la quantité théoriquement nécessaire pour faire passer tout le cobalt de la valence II à la valence III. Dans chaque série, la quantité de solution de cobalt reste la même, ainsi que la quantité d'eau oxygénée.

D'un essai à l'autre, dans une même série, seule varie la quantité de carbonate acide. Sur chaque solution on sépare éventuellement le précipité, s'il y en a un, et, dans la solution filtrée ou décantée, on dose le cobalt subsistant en solution, en décomposant l'ion complexe par action d'un acide, puis l'oxyde est précipité, transformé en SO_4Co anhydre et pesé dans cet état.

Les résultats obtenus sont donnés par les tableaux suivants :

SERIE A

Cobalt total au litre 4 10^{-3} atome gramme.

Eau oxygénée ajoutée équivalente à 6,3 cm3 de H_2O_2 11 volumes par litre final de solution.

Concentration totale en moles $KHCO_3$ au litre		Cobalt en solution en atome gramme au litre
15 10^{-2}	1	0,35 10^{-3}
20 10^{-2}	2	1,4 10^{-3}
20 10^{-2}	3	3,5 10^{-3}
30 10^{-2}	4	3,95 10^{-3}
40 10^{-2}	5	4 10^{-3}

SERIE B

Cobalt total au litre 8 10^{-3} atome gramme.

Eau oxygénée ajoutée équivalente à 12 mml de H_2O_2 11 volumes.

Concentration totale en moles KCO_3H au litre		Cobalt soluble en atome gramme au litre
15 10^{-2}	1	0,4 10^{-3}
20 10^{-2}	2	1,6 10^{-3}
30 10^{-2}	3	4,2 10^{-3}
40 10^{-2}	4	7,95 10^{-3}
50 10^{-2}	5	8 10^{-3}

SERIE C

Cobalt total 16 10^{-3} atomes grammes au litre

H_2O_2 ajoutée, équivalente à 24 cm3 de H_2O_2

11 volumes par litre de solution.

	Concentration totale en moles $KHCO_3$ au litre	Cobalt soluble en atomes grammes au litre
1	15 10^{-2}	0,4 10^{-3}
2	20 10^{-2}	1,6 10^{-3}
3	30 10^{-2}	4,2 10^{-3}
4	40 10^{-2}	8,0 10^{-3}
5	50 10^{-2}	11,8 10^{-3}
6	60 10^{-2}	15,9 10^{-3}
7	90 10^{-2}	16 10^{-3}
8	100 10^{-2}	16 10^{-3}

SERIE D

Cobalt total 30 10^{-3} atomes grammes au litre de solution. Eau oxygénée ajoutée, équivalente à 46 cm3 de H_2O_2 11 volumes par litre de solution.

Concentration totale en moles $KHCO_3$	Cobalt soluble en atomes gr. par litre
70 10^{-3}	20,5 10^{-3}
80 10^{-3}	23 10^{-3}
90 10^{-3}	29,3 10^{-3}
100 10^{-3}	29,8 10^{-3}
120 10^{-3}	30 10^{-3}

SERIE E

Cobalt total 40 10^{-3} atomes grammes au litre de solution
Eau oxygénée ajoutée, équivalente à 62 cm3 de H_2O_2
11 volumes au litre de solution.

70 10^{-2}	21 10^{-3}
80 10^{-2}	24 10^{-3}
100 10^{-2}	30,5 10^{-3}
120 10^{-2}	39 10^{-3}
140 10^{-2}	40 10^{-3}

Pour ces 5 séries d'essais, tant que les solutions sont accompagnées de précipité, les concentrations en cobalt soluble sont une fonction linéaire de la concentration de la solution en $KHCO_3$ (fig. 2), tout au moins dès que la concentration totale en carbonate est grande par rapport à celle du cobalt et on a très sensiblement, aux erreurs d'expériences près, (Co en 1/1000 d'atome gramme, $KHCO_3$ en 1/100 de moles grammes : y pour Co, x pour $KHCO_3$)

$$y = (x - 15) \times \frac{31}{85} = 0{,}365\ x - 5{,}5$$

Par extrapolation de la droite obtenue expérimentalement, nous pouvons évaluer approximativement la concentration maximum en cobalt par litre que l'on peut obtenir dans ces solutions vertes.

A la température ordinaire, la solubilité du carbonate acide de potassium est de l'ordre de 2,3 moles grammes litre.

Il sera donc impossible de dépasser une concentration en cobalt de 78 10^{-3} atomes grammes de cobalt par litre soit $7,8\ 10^{-3}$ x 59 = 0,46 g de cobalt au litre.

Quant aux précipités recueillis dans les différents essais ils sont d'aspect très variable. Leur couleur varie du noir au vert brun. Si leur pouvoir oxydant correspond très sensiblement dans tous les cas à la trivalence du cobalt leur teneur en ions (Co_3^{--}) est très variable.

Ce sont des mélanges, probablement de CO_2O_3 et du complexe cobaltitricarbonate de cobalt III signalé par DUVAL.

Nous plaçant dans les conditions signalées par cet auteur, nous n'avons jamais réussi à isoler à l'état pur le complexe signalé.

Dans les solutions obtenues, la totalité du cobalt en solution est sous forme trivalente ou plus exactement pour ne pas s'avancer, le pouvoir oxydant de ces solutions correspond à la trivalence du cobalt présent.

-:-:-:-

CHAPITRE III

Variation du pH des solutions vertes au cours de leur acidification.

Nous avons essayé d'étudier la neutralisation des solutions alcalines de carbonate acide de Potassium en présence ou en l'absence de $COCl_2$, la quantité de H_2O_2 nécessaire à l'oxydation ayant toujours été ajoutée. Nous espérions pouvoir déduire avec une certaine approximation, des différences entre les courbes obtenues dans les deux cas, le nombre d'ions Co_3^{--} dissimulés par complexation autour d'un atome de cobalt. On observe effectivement une différence entre les courbes de neutralisation, mais il ne semble pas que celle-ci soit facile à interpréter.

Travaillant sur 50 ml d'une solution contenant au total 3/100 de mol de $KHCO_3$ et titrant avec de l'acide HCl 1,2 N on devrait obtenir un pH voisin de 7 pour 30/1,2 ≠ 25 ml d'acide, si aucun facteur étranger n'intervenait dans la mesure du pH.

En fait, le pH initial de cette solution étant 8,50, le pH 7 est obtenu pour seulement 14 cm3 de solution acide, ce qui est dû sans doute au fait, malgré l'agitation, du CO_2 libéré par la réaction chimique, reste en solution et abaisse le pH.

Quoi qu'il en soit, les résultats de ces mesures de l'évolution du pH au cours de l'addition de HCl, sans agitation sont donnés par le tableau suivant :

50 cm3 de solution KCO_3H à 60 10^{-2} mol au litre

A sans cobalt

B avec 32 10^{-3} atomes grammes Co au litre

titrés par HCl 1,2 N.

Val. HCl	pH A	pH B
0	8,5	8,3
2	8,25	7,8
4	7,80	7,50
6	7,45	7,2
8	7,20	7,05
10	7,10	6,95
12	7,03	6,85
14	6,95	6,80
16	6,85	6,70
20	6,65	6,45

ce qui donne les deux courbes de la figure (3).

En première approximation, nous pouvons admettre que la concentration en CO_2 reste pratiquement constante tout au long des titrages et qu'elle est la même dans les deux cas. Il paraît évident que c'est au voisinage de la neutralité que l'effet du CO_2 dissous, sur le pH des solutions est susceptible de se faire sentir, en produisant son plein effet, et que nous pouvons, sinon calculer exactement, du moins estimer ce qui s'est passé dans les solutions en considérant les différences d'abscisses des deux courbes, pour le pH de 7.

Or, cette différence est égale à $4 \times 1,2 \ 10^{-3}$ équivalente de HCl correspondant au même nombre d'équivalents de KCO_3H par litre

$$\frac{4 \times 1,2 \times 10^{-3} \times 10^{3}}{50} = 96 \ 10^{-2}$$

Or la solution complexée contient $32 \ 10^{-3}$ atomes grammes de cobalt au litre.

Nous trouvons bien un rapport de 3 pour les ions Co_3^{--} disparus, par rapport aux ions cobalt complexés. Ceci n'est évidemment qu'approximatif malgré l'apparence. Il faut supposer que dès l'abord, ce qui, les expériences étant effectuées à l'air libre, paraît justifié, les solutions sont saturées en CO_2.

-:-:-:-

TROISIEME PARTIE

PREPARATION DES SOLUTIONS VERTES PAR VOIE SEMI-SECHE A PARTIR DE PEROXYDES DE COBALT

Nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible de trouver un autre procédé de préparation des solutions vertes tel que l'on puisse disposer d'un produit intermédiaire stable. Après quelques essais nous nous sommes arrêtés au procédé suivant :

Une solution de $COCl_2$ est précipitée par un alcali en présence d'un oxydant qui peut être l'eau oxygénée ou un hypochlorite alcalin qui apporte simultanément l'oxydant et l'alcali nécessaire à la précipitation. On obtient ainsi un oxyde noir de cobalt qui est composé surtout de Co_2O_3 avec des traces de CoO_2.

Ces oxydes sont filtrés puis séchés à froid. On les mélange alors intimement avec un gros excès de HCO_3K. Le mélange est fondu puis maintenu deux heures à 850°. On obtient un solide brun, prenant au broyage une couleur violette.

Ce produit, contrairement à toute attente, contient encore une forte proportion de cobalt peroxydé. En effet, étant donné qu'il ne peut plus exister dans la masse, de carbonate acide, mais seulement du carbonate neutre de Potassium, on pouvait s'attendre à ce que tout le cobalt passe à l'état divalent. On reprend la masse par une solution de $KHCO_3$. On obtient, à côté d'un résidu d'oxydes, une solution verte qui présente exactement les mêmes propriétés que celle obtenue par voie uniquement humide

et qui ne peut plus contenir d'oxydant résiduel.

Naturellement un certain nombre de questions se posent au sujet d'un tel procédé opératoire. Il convient à notre avis d'étudier :

1) quelle est l'influence de l'excès, d'ailleurs toujours très grande, de bicarbonate employé, sur le degré d'oxydation moyen du cobalt existant dans la masse fondue, quelle est la proportion de ce cobalt susceptible de se dissoudre à l'état de complexe vert dans une solution de bicarbonate de Potassium en vérifiant éventuellement que dans les solutions obtenues, tout le cobalt est bien à l'état trivalent.
2) Quel est enfin le degré d'oxydation moyen du cobalt subsistant dans l'insoluble.

Pour arriver à la connaissance de ces différents points, nous avons, sur des prises convenables de chaque essai de fusion, opéré de la façon suivante :

- Dosage du cobalt existant dans une masse donnée du produit de fusion.

Ce dosage est fait de la façon suivante :

- La prise de poudre provenant de la fusion est dissoute dans l'acide sulfurique. Les oxydes précipités par la soude sont filtrés, lavés sur filtre. Puis après calcination du filtre, les oxydes sont repris par SO_4H_2 concentré et le sulfate obtenu, chauffé jusque vers 400°. On pèse à l'état de SO_4CO anhydre.

Le même mode opératoire est employé pour le dosage du cobalt contenu dans les oxydes insolubles à la reprise de la poudre par $KHCO_3$ et pour le dosage du cobalt soluble dans ce même milieu.

La détermination du pouvoir oxydant des différentes fractions est faite par l'emploi d'une solution de sulfate ferreux titrée, que l'on oxyde partiellement par les produits à étudier, le titrage du fer ferreux (Fe^{++}) subsistant étant fait en retour, par le permanganate de Potassium N/10 ou N/20.

Le processus opératoire est toujours le même.

A une prise connue de sulfate ferreux, additionnée d'assez d'acide sulfurique pour qu'en fin d'opération la solution reste acide, on ajoute lentement, par petites fractions, un poids connu ou un volume connu des produits dont on veut déterminer le pouvoir oxydant. L'expérience montre qu'en milieu réducteur, les peroxydes de cobalt se dissolvent sans difficultés majeures.

Nous avons procédé d'abord à deux séries d'expériences.

SERIE I

Le rapport massique du cobalt et du bicarbonate de potassium mis en oeuvre, dans la voie sèche est ici de :

$Co/KHCO_3 = 3,75/1000$.

Les résultats numériques sont donnés par rapport à 100 g de masse solide obtenue.

Dans tous les essais comportant une dissolution partielle du produit solide, dans le bicarbonate, nous avons toujours pris

soin d'employer une quantité de solution de ce produit telle, qu'elle soit capable de dissoudre à l'état de complexe, la totalité du cobalt contenu dans la prise.

Les résultats obtenus sont les suivants :

A) Cobalt total dans 100 g de poudre sèche

0,54 g soit $0,9\ 10^{-2}$ atomes grammes

B) Cobalt soluble

0,168 soit $0,285\ 10^{-2}$ atomes grammes

Cobalt insoluble

0,370 soit $0,627\ 10^{-2}$ atomes grammes

C) Oxygène actif total en atomes grammes

$23\ 10^{-4}$ $0,23\ 10^{-2}$

Oxygène actif soluble

$0,1420\ 10^{-2}$

Oxygène actif insoluble

$0,096\ 10^{-2}$

D) $\frac{\text{Oxygène actif total}}{\text{cobalt total}} = \frac{2,3}{91,5} = 0,25$

$\frac{\text{Oxygène actif soluble}}{\text{cobalt soluble}} = \frac{14,2}{28,5} = 0,5$

$\frac{\text{Oxygène actif insoluble}}{\text{cobalt insoluble}} = \frac{9,6}{68,7} = 0,153$

E) Cobalt peroxydé total compté en Co_2O_3

$0,54 \times 0,5 = 0,27$

$\frac{\text{soluble}}{\text{peroxydé}} = \frac{0,168}{0,27} = 0,62$

SERIE II

Rapport massique cobalt bicarbonate égal à 5/1000

Résultats sur 100 g de poudre sèche.

A) Cobalt total

0,72 gramme soit $1,22\ 10^{-2}$ atomes grammes

B) Cobalt soluble

0,246 g soit $0,417\ 10^{-2}$ atomes grammes

Cobalt insoluble

0,470 g soit $0,8\ 10^{-2}$ atomes grammes

C) Oxygène actif total en atomes grammes

$41,4\ 10^{-4} = 0,414\ 10^{-2}$

Oxygène actif soluble

$20,2\ 10^{-4}$

Oxygène actif insoluble

$20,2\ 10^{-4}$

D) $\frac{\text{Oxygène actif total}}{\text{cobalt total}} = \frac{414}{1220} = 0,35$

$\frac{\text{Oxygène actif soluble}}{\text{cobalt soluble}} = \frac{202}{417} = 0,49$

$\frac{\text{Oxygène actif insoluble}}{\text{cobalt insoluble}} = \frac{212}{800} = 0,265$

E) Cobalt peroxydé total compté en Co_2O_3

$0,72 \times 0,7 = 0,505$

$\frac{\text{soluble}}{\text{peroxydé}} = \frac{0,246}{0,505} = 0,485$

Nous constatons, bien que dans les deux cas le rapport cobalt-bicarbonate reste faible, des différences importantes entre les deux séries d'expériences. Quand le rapport cobalt-bicarbonate augmente, le rapport $\frac{\text{oxygène actif total}}{\text{cobalt total}}$ augmente, ce qui montre qu'au cours de la fusion, la décomposition du Co_2O_3 initial est moins avancée quand la masse de Co_2O_3 est plus grande, pour une masse de produit alcalin.

Dans les deux cas, le rapport oxygène actif soluble sur cobalt soluble, reste le même, voisin de 0,5, ce qui montre que la solution obtenue contient le même complexe que celle obtenue par voie humide.

Le rapport cobalt soluble sur cobalt total augmente, mais assez faiblement (de 0,31 à 0,34) ce qui, étant donné que les analyses sont assez pénibles et sans doute peu précises ne paraît pas probant.

Pour essayer de préciser ces points, nous avons refait deux nouvelles séries d'expériences.

SERIE III

Rapport cobalt/bicarbonate = 2,5/1000.

SERIE IV

Rapport cobalt/bicarbonate = 7/1000.

Les résultats des deux séries sont donnés par le tableau suivant, toujours sur 100 g de produit.

	SERIE III	SERIE IV
A) cobalt total	$0,61\ 10^{-2}$	$1,71\ 10^{-2}$
B) cobalt soluble	$0,195\ 10^{-2}$	$0,565\ 10^{-2}$
C) cobalt insoluble	$0,410\ 10^{-2}$	$1,147\ 10^{-2}$
D) $\frac{\text{oxygène actif total}}{\text{cobalt total}}$	0,19	0,46
$\frac{\text{oxygène actif soluble}}{\text{cobalt soluble}}$	0,5	0,49
$\frac{\text{oxygène actif insoluble}}{\text{cobalt insoluble}}$	0,07	0,45

Nous voyons qu'en ce qui concerne le cobalt qui passe en solution de bicarbonate de potassium, le rapport oxygène actif sur cobalt soluble reste toujours pratiquement égal à 0,5.

- que la décomposition des oxydes initiaux (peu différents de Co_2O_3) diminue régulièrement quand leur proportion augmente dans le mélange fondu et qu'elle s'annule pratiquement vers un rapport de 7,5/1000 (figure 4).

- que la proportion de cobalt soluble par rapport au cobalt total reste pratiquement constante et est voisine de 0,33.

-:-:-:-

RESUME ET CONCLUSIONS

I) Au cours de ce travail, nous avons essayé de préciser dans la deuxième partie, les conditions optima d'obtention des solutions vertes de $Co^{III}(CO_3)_3 K_3$, par action de l'eau oxygénée sur un sel de cobalt (ici le chlorure $CoCl_2$ en solution dans le bicarbonate).

Ces conditions sont les suivantes :

1) Etant donné une solution de bicarbonate de potassium, contenant au litre x/100 de mol. grammes de ce produit, la limite supérieure de cobalt peroxydable en solution est donnée par la formule (en millième d'atome grammes au litre).

$$Y = 0,365\ X - 5,5$$

2) Il est nécessaire d'ajouter l'oxydant (ici l'eau oxygénée en évitant toute élévation de température, qui risquerait de provoquer la décomposition de ce complexe. Par suite, pour éviter les effets locaux, l'eau oxygénée doit être ajoutée diluée (10 à 11 volumes) et très lentement.

3) Il faut éviter d'ajouter un grand excès de l'oxydant.

4) Le meilleur processus opératoire consiste à ajouter la prise de sel de cobalt à la solution de bicarbonate de potassium, sans se préoccuper du fait qu'il se produit ou non une précipitation de carbonates de cobalt. L'eau oxygénée est ajoutée ensuite goutte à goutte, sans dépasser un excès de 50 % par rapport à la quantité théorique.

II) Dans la troisième partie, nous avons montré que les solutions peroxydées pouvaient également être obtenues en fondant, en milieu alcalin (bicarbonate puis carbonate) le peroxyde de cobalt Co_2O_3 et en reprenant la masse fondue par des solutions de bicarbonate de potassium. Mais dans ce cas, quelles que soient les proportions de réactif employées le rendement en cobalt soluble peroxydé, par rapport au cobalt total ne dépasse pas 33 %.

VU, le Président

M. SOUCHAY

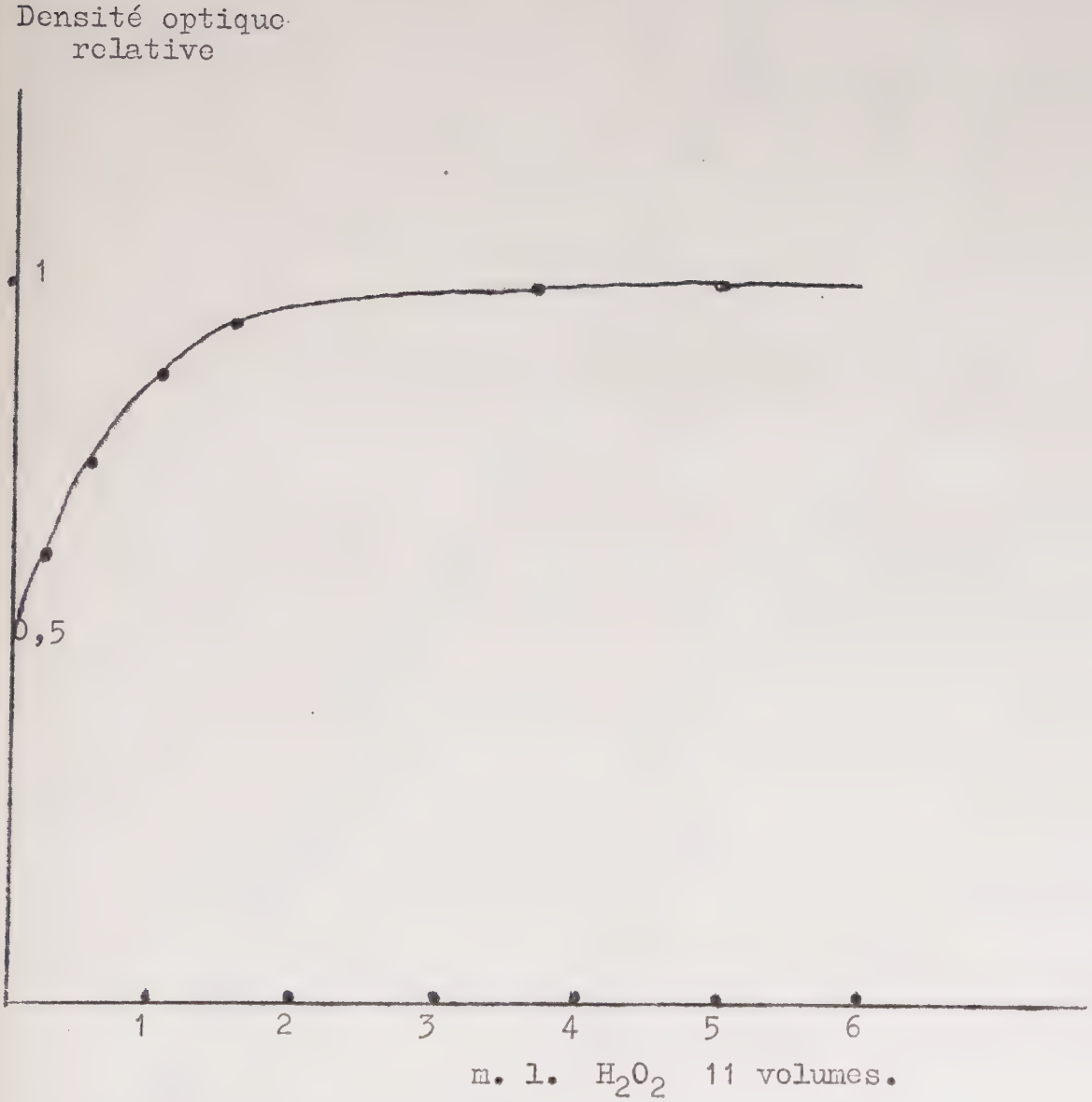
VU, le Doyen,

M. ZAMANSKY

VU, le Recteur,

M. ROCHE

FIGURE 1



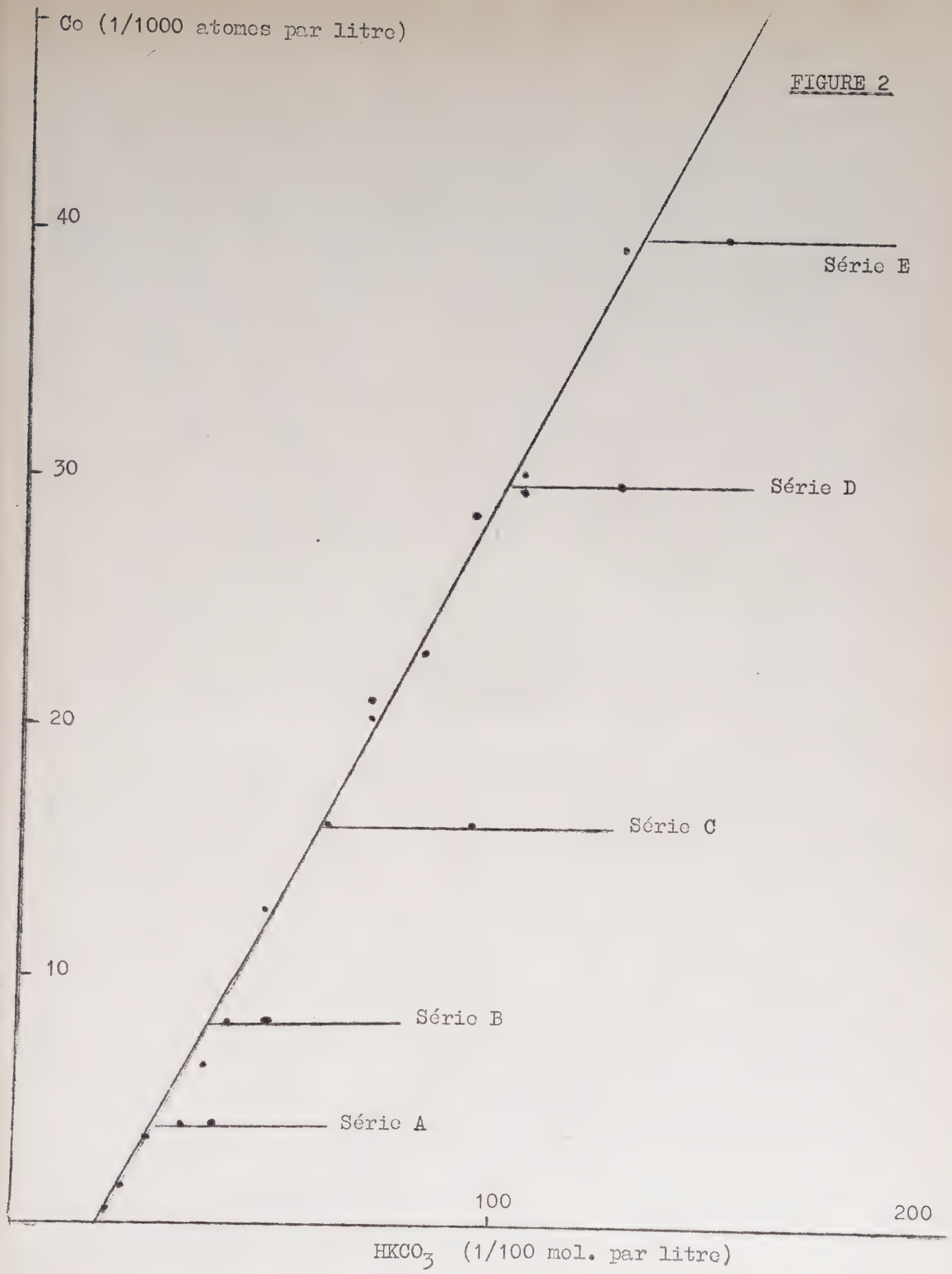

Co (1/1000 atomes par litre)
40
30
20
10
Série E
Série D
Série C
Série B
Série A
100
200
HKCO3 (1/100 mol. par litre)

FIGURE 2

FIGURE 3

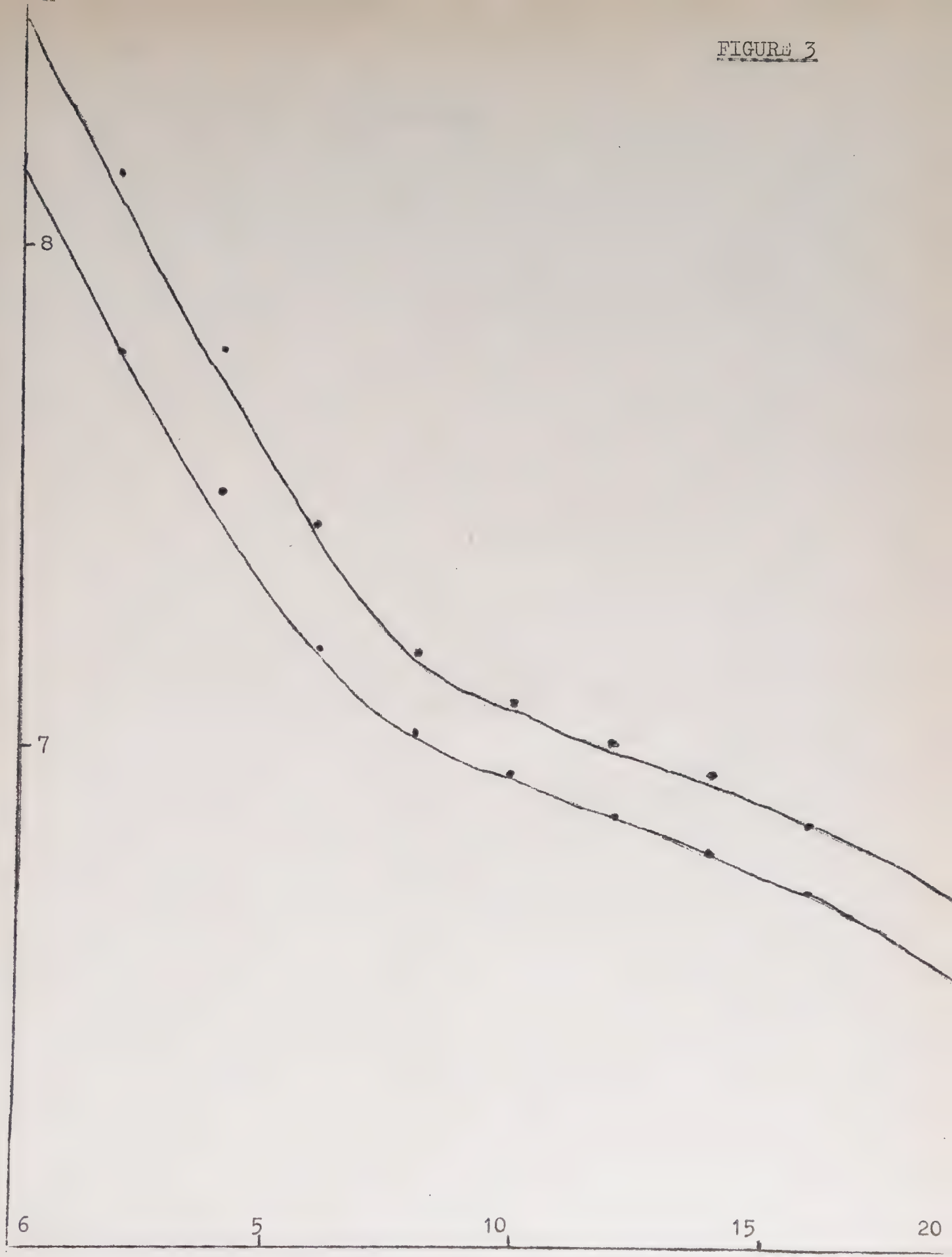
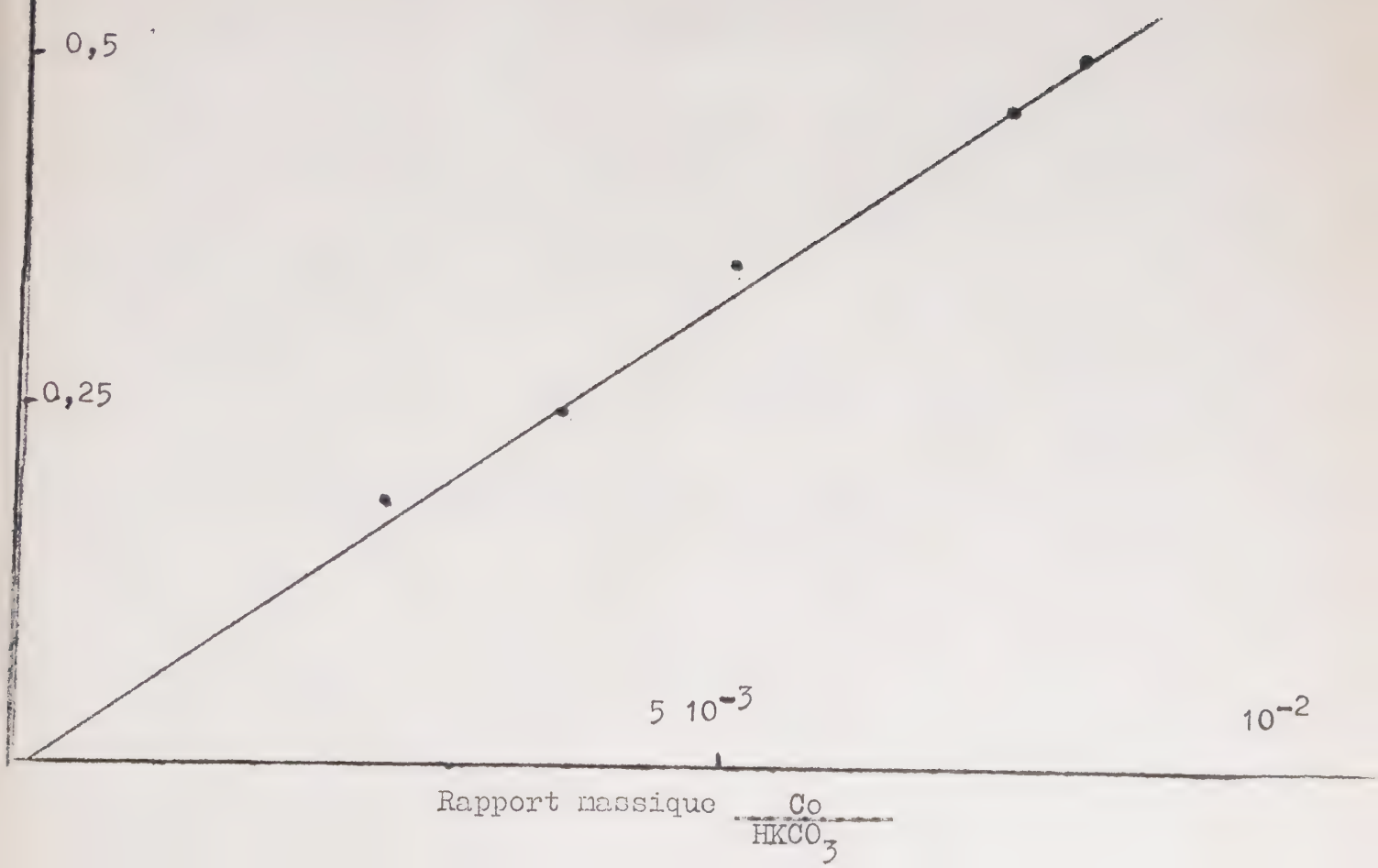


FIGURE 4

Ordonnée $\frac{\text{oxygène actif}}{\text{cobalt total}}$ (atomes grammes)



B I B L I O G R A P H I E

1) RG. DURRANT - J. Chem. Soc. 12 - 244 - 1896.

2) J. GIBSON - Proc. Chem. 13 - 16 - 1896.

3) Mac CONNET et HANES - J. Chem. Soc. 71 - 584 - 1897.

4) M.C. NAG - Z. Anorg. Chem. 13 - 16 - 1897.

5) A. JOB - C.R. 127 - 100 - 1898
Ann. Chim. Phys. 20 - 205 - 1900.

6) COPAUX - Ann. Chim. Phys. (8) 6 - 554 - 1905.

7) METZL - Z. anorg. Chem . 86 - 358 - 1914.

8)- POLIT - Chem. News. 128 - 295 - 1924.

9) G. BARBIERI - Atti. Accad. Lincei (6) 7 - 747 - 1928
(6) 191 - 1925

10) P. JOB et BERNARD - C.R. 190 - 186 - 1930.

11) C. DUVAL - C.R. 615 - 1930.

12) DUVAL et LECONTE - Bull. Soc. Chim. 10 - 517 - 1943.

13) Mac CATCHEON et SCHELE - J. Ann. Chem. Soc. 75 - 1845 - 1953.

14) PESCHANSKI et WARMER - C.R. 246 - 1212 - 1958.

-:-:-:-:-:-

D E U X I E M E T H E S E

Propositions données par la Faculté

"Mécanismes réactionnels en chimie organique"

Vu et approuvé :

Paris, le 8 Juin 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean ROCHE